

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 580 298

②1 N° d'enregistrement national :

85 05621

⑤1 Int Cl^a : C 22 F 3/02.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15 avril 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 42 du 17 octobre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SOLOMAT S.A. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Pierre Ibar.

⑦3 Titulaire(s) :

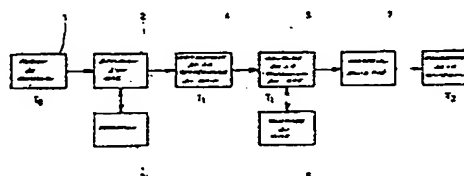
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrbur-
ger.

⑤4 Procédé de fabrication de matériaux à caractéristiques morphologiques déterminées, notamment des matériaux amorphes et en particulier des verres métalliques à l'état amorphe.

⑤7 a. Procédé de fabrication de matières notamment amor-
phas.

b. Procédé caractérisé en ce que l'on fait fondre 1 le
matériau dans lequel on fait diffuser le gaz sous pression 2
éventuellement avec des vibrations 3, on abaisse la tempé-
rature du bain 4 et on laisse échapper le gaz 5 avec éventuelle-
ment du pompage 6 pour laisser la matière se solidifier 7 et
on abaisse la température 8.

c. L'invention concerne un procédé de fabrication de maté-
riaux à caractéristiques morphologiques.



FR 2 580 298 - A1

"Procédé de fabrication de matériaux à caractéristiques morphologiques déterminées, notamment des matériaux amorphes et en particulier des verres métalliques à l'état amorphe".

L'invention concerne un procédé de fabrication de matériaux à caractéristiques morphologiques déterminées, notamment des matériaux amorphes et en particulier des verres métalliques à l'état amorphe.

5 Les conditions actuelles de fabrication consistant à solidifier les matériaux à partir de sa phase liquide ne permettent pas un transfert de calories suffisamment efficace pour diminuer de façon très importante ou même supprimer la formation des cristaux et cristallites qui
10 se développent au moment du refroidissement.

Les procédés actuellement utilisés pour préparer les échantillons de matériaux amorphes reposent sur l'optimisation du transfert de chaleur de la matière aux matériaux pour tenter d'obtenir une variation très rapide de la température des matériaux lors de leur solidification de façon à
15 ne pas donner lieu à une croissance importante des cristaux au moment du refroidissement.

Ces procédés sont actuellement utilisés pour modifier la texture morphologique de nombreux matériaux
20 allant des films semi-conducteurs amorphes aux films fins hydrogénés et films amorphes de silice, aux préparations de verre métallique, d'alliages magnétiques amorphes, de verre magnétique et de trempe ultrarapide, de films semi-conducteurs amorphes ou de films non homogènes, de films d'alliages mé-
25 talliques.

Il serait également intéressant d'améliorer le rendement des photos piles à l'aide d'un semi-conducteur amorphe.

Ces questions font l'objet de nombreuses études en laboratoire.

L'une des caractéristiques importantes des verres et des systèmes métalliques est l'amélioration de la résistance à la corrosion de ces matériaux par diminution ou élimination des surfaces à haute énergie libre autour des grains et des cristaux formés lors de la condensation. La solubilité d'éléments tels que le titane dans des solutions d'alliages pour améliorer la résistance à la corrosion dépend de la vitesse de refroidissement du bain lors de la solidification. L'établissement d'un équilibre métastable lors du refroidissement des métaux, d'alliages, de céramiques ou matières polymérisées est un des paramètres les plus importants de la métallurgie ou de la mise en oeuvre du matériau.

Les conditions de fabrication actuelles, basées sur l'optimisation des transferts de calories, ne permettent pas d'obtenir des verres métalliques suffisamment amorphes car la cristallisation se fait trop vite, sauf si les échantillons solidifiés sont de minces rubans pour lesquels les utilisations industrielles sont pour le moins limitées.

La présente invention se propose de créer un procédé relativement simple permettant de fabriquer des matériaux à caractéristiques morphologiques déterminées et notamment des métaux amorphes ou des alliages ayant une texture morphologique dépendant de la vitesse de refroidissement lors de la solidification par exemple pour fabriquer différentes classes d'alliages.

A cet effet, l'invention concerne un procédé caractérisé en ce que :

- on fait fondre le matériau pour obtenir un bain liquide à une température supérieure à la température de solidification,

- On fait diffuser dans ce bain un gaz sous pression pour arriver à une concentration déterminée de gaz dans le bain et abaisser la température de solidification du bain à une valeur en dessous de la température de solidification du bain ne contenant pas de gaz dissous,

- On abaisse la température du bain à une température inférieure à la température de solidification mais au-dessus de la nouvelle température de solidification correspondant à la concentration de gaz dissous dans le bain,

- On supprime la pression de gaz pour réduire la concentration du gaz dans le bain à une valeur plus faible correspondant à une température de solidification supérieure à la température à laquelle se trouve le bain.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, on supprime la pression du gaz et on pompe rapidement le gaz au-dessus du bain.

Le pompage rapide du gaz au-dessus du bain provoque une chute plus rapide de la concentration du gaz dans le bain et, par suite, une remontée plus rapide de la température de solidification vers la température de solidification limite correspondant à un bain ne contenant pas ou pratiquement pas de gaz.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, après la solidification, on refroidit le matériau par transfert calorifique pour abaisser sa température à une température nettement inférieure à la température de solidification initiale.

Ce refroidissement permet d'éviter les effets de recuit.

Suivant une autre caractéristique, on exerce des vibrations mécaniques ou électromagnétiques sur le bain de matière en fusion pour favoriser la solubilité des gaz et homogénéiser la solution obtenue.

En exerçant des vibrations mécaniques ou électromagnétiques sur le bain, on favorise la solubilité et on obtient un bain plus homogène se répercutant sur la qualité

du produit une fois solidifié.

Suivant une autre caractéristique, on injecte du gaz dans le bain et on fait vibrer le gaz.

5 Suivant une variante, on fait diffuser du gaz dans une couche de matériau pour ne modifier que les caractéristiques de cette couche. En particulier, la couche est la couche de surface.

10 Cela permet également d'augmenter la solubilité du gaz dans le bain et, dans une certaine mesure, d'homogénéiser le bain.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, les gaz sont choisis dans le groupe formé par H_2 , He, A_2 , autres gaz rares, N_2 .

15 De façon préférentielle, mais non exclusive, le matériau traité est un métal ou un alliage dont on modifie ainsi l'ensemble de la structure ou seulement une couche, par exemple de surface pour assurer la protection contre la corrosion. L'utilisation de l'hydrogène comme gaz dissous est particulièrement intéressante pour la
20 fabrication de photo piles.

Le procédé selon l'invention sera décrit de façon plus détaillée à l'aide des dessins annexés dans lesquels :

25 - La figure 1 est un graphique de la courbe de la température de solidification d'un bain en fonction de la concentration du gaz dans le bain,

- La figure 2 est un schéma-bloc de la mise en oeuvre du procédé, selon l'invention,

30 - La figure 3 est un graphique donnant de façon générale la variation de la concentration molaire d'un gaz dans un bain en fonction de la pression du gaz.

La figure 1 représente schématiquement la solubilité ou la concentration molaire d'un gaz dans un
35 bain en fonction de la pression du gaz. Cette relation linéaire connue sous le nom de "Loi de Henry", s'exprime comme suit :

$$P = K_H \cdot N$$

Dans cette formule, K_H est la constante de Henry. La valeur de K_H est donnée par des tables pour la plupart des matériaux connus.

P est la pression partielle du gaz,

N est la concentration du gaz dans le bain.

Selon la loi de Henry, la concentration du gaz dans le bain est une fonction croissante ; cela signifie que la concentration augmente en fonction de la pression.

La concentration du gaz dans le bain dépend également de la température suivant la relation :

$$N = \left[\frac{1}{V_1^0 L} \left(\frac{RT}{Pg} + B \right) + 1 \right]^{-1}$$

Dans cette relation :

V_1^0 = volume molaire du liquide pur

L = coefficient d'Ostwald

R = constante des gaz

T = température

Pg = pression partielle du gaz

B = coefficient de second ordre des gaz
(ce coefficient peut être négligé).

Des informations très complètes sur la solubilité de l'oxygène, de l'ozone, de l'azote et de l'air dans de nombreux liquides se trouvent dans J. Phys. Chem. ref. data Vol. 12 N° 2 - 1983 pages 163 à 178 et Vol. 13 n° 2 1984, pages 563 - 600.

Les figures 2 et 3 permettent d'expliquer les différentes étapes du procédé selon l'invention avec des variantes.

Selon l'invention, le procédé s'applique à la fabrication de matériaux ayant des caractéristiques morphologiques déterminées. A titre d'exemple, ces matériaux peuvent être des métaux dont on veut transformer la structure pour obtenir des métaux amorphes ou encore des alliages dont on

veut transformer la structure morphologique, pour obtenir par exemple des alliages amorphes.

Selon l'invention, on fait fondre (1) le matériau à transformer. A l'état fondu, ce matériau se trouve à la température T_0 qui est supérieur à la température de solidification du matériau ne contenant pas de gaz [température $T_S(0)$].

Lorsque le métal est fondu, on fait diffuser (2) un gaz dans le métal. On favorise éventuellement la diffusion du gaz en soumettant le bain ou le gaz injecté à des vibrations (3) mécaniques, ou électromagnétiques. Il s'établit alors, dans le bain, une concentration de gaz (N). A cette concentration de gaz N correspond une température de solidification $T_S(N)$.

Il convient de remarquer que la fonction liant la température de solidification $T_S(N)$ à la concentration du gaz dans un bain d'un matériau en fusion est une fonction décroissante. Cela signifie que la température de solidification $T_S(0)$ pour une concentration nulle de gaz dans le bain est supérieure à la température de solidification $T_S(N)$ du bain du même matériau mais présentant une concentration N de gaz.

La courbe représentant cette fonction est donnée à la figure 3.

Sur ce graphique, le chemin théorique suivi par la mise en oeuvre du procédé a été indiqué en utilisant les mêmes références 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 que celles ci-dessus pour la description de la figure 2. Les flèches correspondent au déroulement du procédé.

Ainsi sur la courbe de la figure 3, la température de solidification $T_S(N)$, est inférieure à la température $T_S(0)$ qui est la température de solidification pour une concentration nulle.

Puis tout en conservant la même concentration (N), on abaisse la température (4) du bain pour passer de la température T_0 à la température T_1 . Cet abaissement de

température se fait par un échange calorifique entre le bain et l'extérieur, la vitesse de cet abaissement de température n'ayant aucune importance.

5 Lors du refroidissement, il faut tenir compte des caractéristiques calorifiques du matériau et le choix des variables initiales dépend du matériau.

La température T_1 fixée est supérieure à la température de solidification $T_S(N)$.

10 Après cet abaissement de la température, on coupe (5) brusquement la pression du gaz de sorte que la concentration (qui était égale à N) du gaz dans le bain chute brusquement à une valeur N_1 . Cette valeur est très faible. Pour accélérer la diminution de la concentration, et pour annuler celle-ci, il peut être
15 avantageux de pomper le gaz 6 par une pompe à vide.

Cette concentration dépend du coefficient "L" ci-dessus, du degré de refroidissement réel et de la vitesse de dopage du gaz.

20 Ce pompage puissant et rapide du gaz offre également l'avantage d'éliminer tout le gaz en évitant qu'il ne forme des inclusions dans le matériau solidifié et perturbant ses propriétés mécaniques. Ce pompage peut également se faire en exerçant des vibrations.

25 De façon générale, le pompage avec ou sans vibrations a pour but de réduire la concentration à zéro ou à un niveau aussi faible que possible.

30 Dans certains cas, cependant, il peut être intéressant de conserver un dopage ou des inclusions, c'est-à-dire une concentration (N_1) faible mais non nulle dans les matériaux solidifiés.

Dans cette opération, comme la concentration est nulle ou voisine de zéro, la température de solidification correspondant à cette concentration, c'est-à-dire $T_S(N_1)$ est très voisine de la température de solidification $T_S(0)$, mais inférieure à celle-ci. Comme la température T_1
35 est ainsi inférieure à la température de solidification $T_S(N_1)$,

le bain se solidifie immédiatement (7).

Pour stabiliser cet état, on poursuit le refroidissement (8) du matériau, de la température T_1 à une température nettement inférieure T_2 qui peut être la température ambiante.

En théorie et en pratique, le chemin suivant en coordonnées (N, T) à la figure 3, n'est pas un chemin rectangulaire parallèle aux axes de coordonnées : le chemin (5), (6) est en fait un chemin courbe, montant (traits en pointillé).

Les gaz utilisés dans le procédé sont de préférence l'hydrogène, l'hélium, l'argon, d'autres gaz rares, l'azote.

Bien que la description du procédé ci-dessus soit faite dans le cas d'un traitement global de l'ensemble du matériau, ce procédé peut également se limiter à un traitement par tranches. On peut ainsi fondre un matériau et ne modifier sa température de solidification que dans une couche, par exemple la couche de surface. On obtient alors un matériau de type sandwich avec par exemple une couche amorphe en surface.

Cette variante de procédé peut être appliquée à la fabrication de matériaux ayant une couche de surface de quelques centaines de microns et qui seraient amorphes par exemple pour assurer une protection contre la corrosion.

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de fabrication de matières à caractéristiques morphologiques déterminées notamment à des matières amorphes et en particulier des métaux amorphes, procédé
5 caractérisé en ce que :

- on fait fondre (1) le matériau pour obtenir un bain liquide à une température T_0 supérieure à la température de solidification T_S (0)

10 - on fait diffuser (2) dans ce bain un gaz sous pression pour arriver à une concentration (N) déterminée, de gaz dans le bain et abaisser la température de solidification du bain à une valeur T_S (N) en-dessous de la température de solidification du bain ne contenant pas de gaz dissous T_S (0)

15 - on abaisse (4) la température du bain à une température T_1 inférieure à la température de solidification T_S (0) mais au-dessus de la nouvelle température de solidification T_S (N) correspondant à la concentration (N) de gaz dissous dans le bain,

20 - on supprime (5) la pression de gaz pour réduire la concentration du gaz dans le bain à une valeur (N_1) plus faible ($N_1 < N$) correspondant à une température de solidification T_S (N_1) supérieure à la température T_1 à laquelle se trouve le bain.

25 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on supprime (5) la pression du gaz et on pompe (6) rapidement le gaz au-dessus du bain.

30 3°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'après la solidification on refroidit (8) le matériau par transfert calorifique pour abaisser sa température à une température (T_2) nettement inférieure à la température de solidification initiale T_S (0).

35 4°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exerce (3) des vibrations mécaniques ou électromagnétiques sur le bain de matière en fusion pour favoriser la solubilité des gaz et homogénéiser la solution obtenue.

5°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on injecte du gaz dans le bain et on fait vibrer le gaz.

5 6°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on fait diffuser du gaz dans une couche du matériau pour ne modifier que les caractéristiques de cette couche.

7°) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche du matériau est la couche de surface.

10 8°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les gaz sont choisis dans le groupe formé par H_2 , He, A_2 , autres gaz rares.

9°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le matériau est un métal ou un alliage.

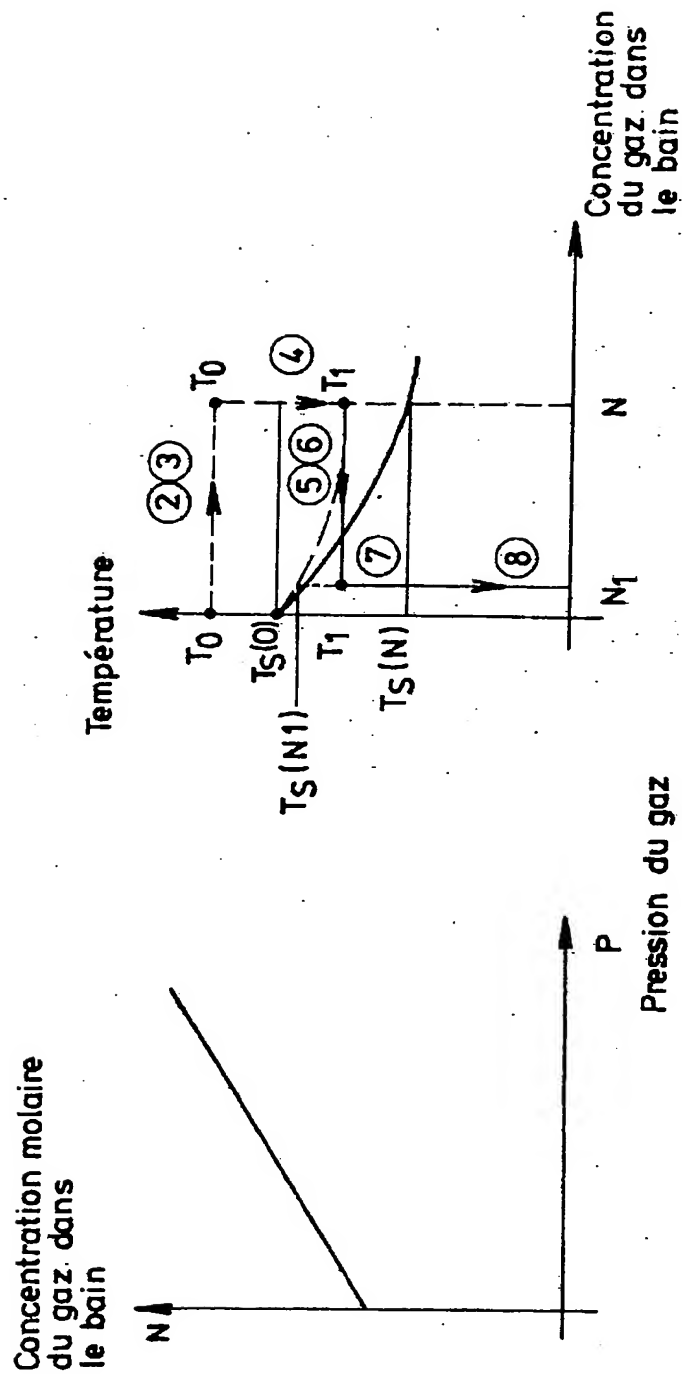


Fig.1

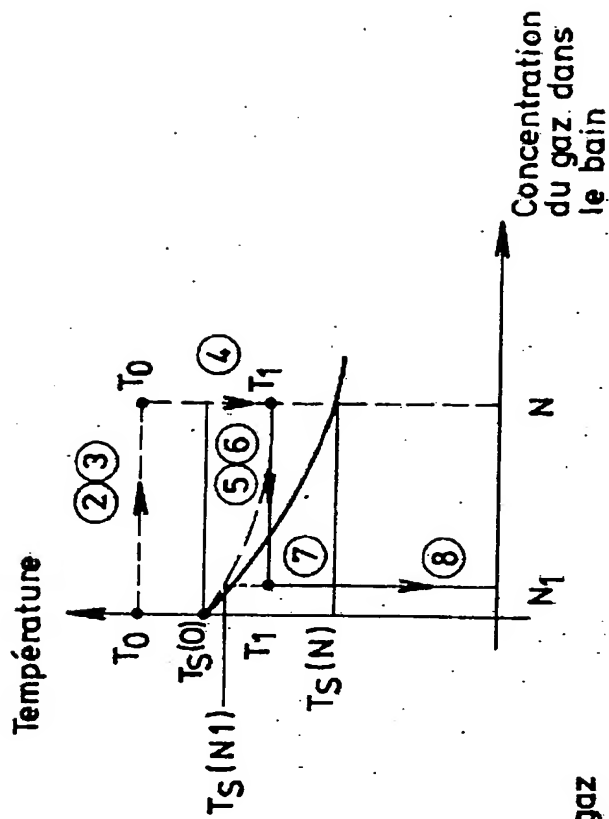


Fig.3

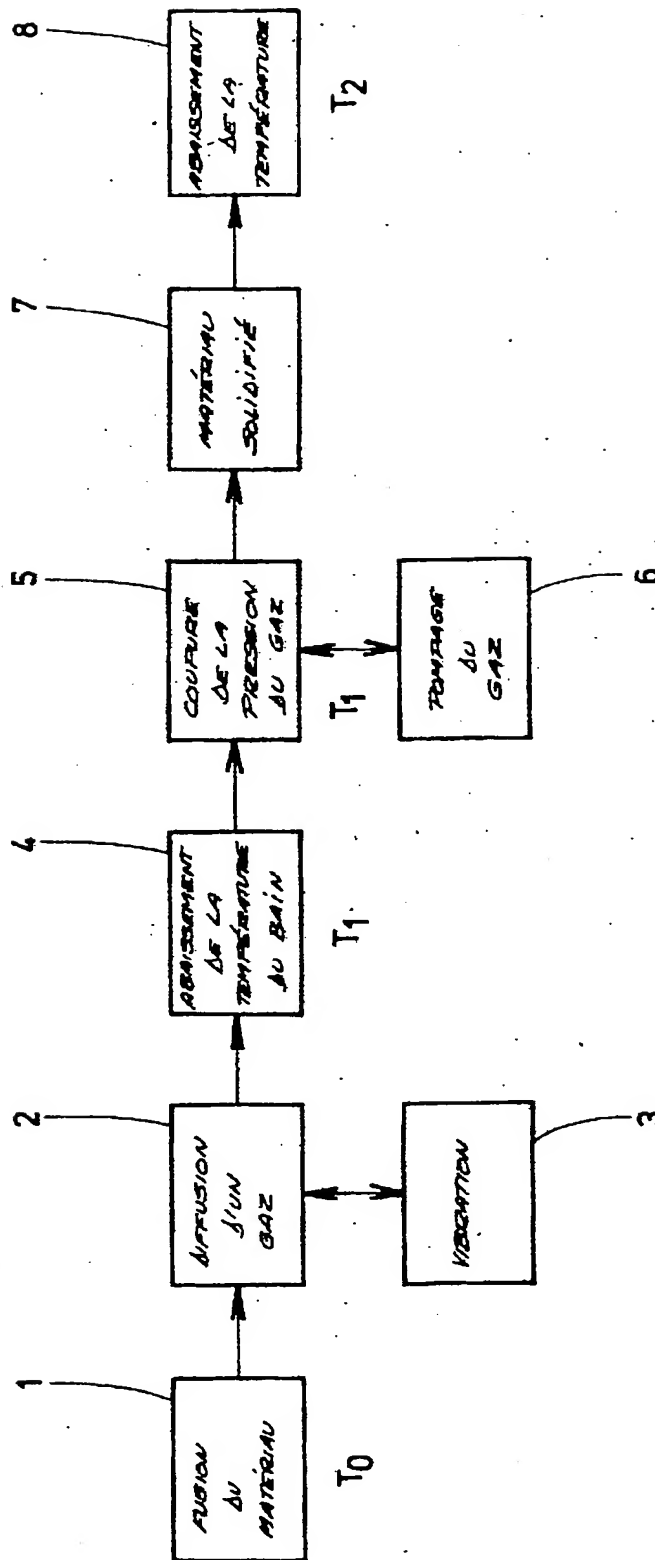


Fig.2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.